# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

® Off nl gungss hrift ® DE 198 20 147 A 1

1 Int. Cl. 8: H 01 L 21/3205

H 01 L 21/768 H 01 L 21/285

DELITECHES PATENT- UND Aktenzeichen: Anmeldetag:

198 20 147.8

6. 5.98

Offenlegungstag:

1. 7.99

MARKENAMT

Unionspriorität:

97-82126

31, 12, 97 KR

Anmelder. Samsung Electronics Co., Ltd., Suwon, Kyungki, KR

Patentanwälte Wilhelm & Dauster, 70174 Stuttgart

(7) Erfinder:

Kang, Sang-born, Seoul, KR; Chae, Yun-sook, Seoul, KR; Park, Chang-soo, Suwon, KR; Lee, Sang-in, Suwon, KR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(A) Verfahren zur Bildung einer leitfähigen Schicht mittels eines atomaren Schichtdepositionsprozesses

dung einer leitfähigen Schicht in Form einer Metallschicht oder einer Metallsilicidschicht unter Verwendung eines atomaren Schichtdepositionsprozesses. Erfindungsgemäß wird auf dem Halbleitersubstrat eine atomare Opfermetallschicht gebildet und diese dann unter gleichzeitigem Bilden einer atomaren Metallschicht durch Reagieren der atomaren Opfermetallschicht mit einem Metallhalogenidgas entfernt, wobei eine Mehrzahl atomarer Metalischichten übereinandergestapelt wird, indem wenigstens einmal abwechselnd die atomare Opfermetallschicht und die atomare Metallschicht gebildet werden. Zusätzlich kann eine atomare Siliziumschicht vor oder nach Bildung der atomaren Metallschicht aufge-bracht werden, um abwechselnd atomare Metallschichten und atomare Siliziumschichten übereinanderzustepein, wodurch sich eine Metallsilieidschicht herstellen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Vorfahren zur Bil-

Verwendung z. B. zur Herstellung von Zwischenverbindungen in hochintegrierten Halbleiterbauslementen.

#### Beschreibung

Die Erondung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bildung einer leitfähigen Schicht auf einem Halhleitersubstrat unter

Verwendung eines atomaren Schichtdepositionsprozesses.

Mit steigendem Integrationsgrad von Halbleiterbauelementen verringen sich das Entwurfsmaß. Dadurch erhöht sich las Aspektverhältnis von Kontak-löchern, während die Übergangstiefe flacher wird. Die Übergangstiefe hängt direkt mit dem Kurzkanaloffekt eines MOS-Transistors zusammen. Das beißt, ein für ein hochimegriertes Halbleiterbauelement geeigneter MOS-Transistor benöugt eine kurze Kanallänge, und die Tiefe eines flachen Source/Drain-Bereicha, d. b. die Übergangstiefe, muß niedrig sein, um die Eigenschaften des MOS-Transistors mit dem kurzen Kunal zu verbessern. Eine Zwischenverbindungstechnologie zum Kontaktieren des flachen Übergangs mittels einer metallischen Zwischenverbindung benötigt eine Barrierenmetallschicht. Dies verhinden ein Eindringen der metallischen Zwischenverbindung in den flachen Übergang, d. h. das Phänomen der Übergangskurzschlußbildung wird vermieden. Häufig wird eine Aumnitrid(TIN)-Schicht als Barrieranmetallschicht verwendet, und zwischen die Barrierenmetallschicht und den Übergang wird eine ahmsche Schicht, z. B. eine Tiansilieidschicht, eingefügt. Die Transilieidschicht mit einem Schmelzpenkt von 1540°C, einem Widerstand von 13 μΩcm bis 16 μΩcm und einer Barrierenhöhe von 0,6 eV bezogen auf eine neleitende Störstellenschicht wird häufig für die ohmsche Schicht oder die Zwischenverbindung verwendet. Die für die ohmsche Schicht benutzte Titansilicidschicht wird durch Bilden einer Titanschicht auf dem Übergang, d. h. auf einem gegestellendotierten Siliziumsuhstrat (Störstellenschicht), und anschließendes Tempern erzeugt, um die Titanschicht und das Siliziumsubstrat miteinander in Reaktion zu bringen.

Bei einem berkömmlichen Versahren zur Bildung der metallischen Zwischenverbindung wird, wie oben beschnieben, auf einer Störstellenschicht eine dielektrische Zwischenschicht gebildet, die strukturien wird, um ein Kontaktloch zu erzeugen, das einen vorbestimmten Bereich der Störmellenschicht freilegt. Außerdem werden die ohmsche Schicht die Barrierenmetallschicht und die metallische Zwischenverbindung nacheinander ganzflächig auf der resultierenden Struktur gebildet, in welcher das Kontaktloch erzeugt wurde. Die ohmsche Schieht kann durch Erzeugen einer Thanschicht 25 auf der freigelegten Störstellenschicht und Tempern der Titanschicht oder durch Erzeugen der Titanstlicidschicht direkt auf der Störstellenschicht erhalten werden. Die Titansilieidschicht muß bei einer ausreichend medrigen Temperatur ge-

bildet werden, um eine Schädigung der Störstellenschicht zu vermeiden

Es wurde daher bereits ein Verfahren zur Bildung einer Titansilieidschicht unter Verwendung eines plasmaunterentzter chemischen Gasphasenabscheidungsprozesses (PECVD) in den Veröffentlichungen J. Lee et al., Plasma Enhanced CVD of Blanket TiSi2 on Oxide Parterned Wafer. J. Electrochem. Soc., Band 139, Nr. 4, 1992, Seiten 1159 bis 1165 und Alan E. Morgan et al., Material characterization of Plasma-anhanced CVD titurium silicide, J. Vac. SCI. Tachnol. Band 4(3), 1986, Seiten 723 bis 731 vorgeschlagen. Wenn die Titansilieidschicht jedoch auf dem Kontaktloch mit hohem Aspektverhälmis in einem bechintegrierten Halbleiterbauelement gebildet wird, zeigt sie aufgrund der Plasmacherkterisük nur eine mißige Stufenbedockung. Indessen wurde in den Veröffentlichungen V. Ilderem et al., Optimized Deposition Parameters for Low pressure CVD titanium silicide, J. Electrochem. Soc.. 1988, Seiton 2590 bis 2595 und G.J. Reynolds et al., Selective titanium disilicice by Low Pressure CVD. J. Appl. Phys. 65(8), 1989, Seiten 3212 bis 3218 cir Verfahren zur Bildung einer Titansilieidschieht unter Verwendung eines Niederdruck-CVD-Prozesses (LPCVD) bei 600°C oder mehr vorgeschlagen. Wenn die Titansilieidschicht jedoch bei 600°C oder mehr erzeugt wird, erhöht sieb der Siliziumverbrauch der die Titanschicht kontaktierenden Störstellenschicht, was die Übergangslockstromebarakteristik verschlochtert. Es ist daher schwierig, die mittels LPCVD erhaltene Titansilicidschicht an ein hochintegriertes Halbleiterbauelement anzupassen, das einen flachen Übergang erfordert.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens zur Bildung einer leitfähigen Schicht mit vergleichsweise guter Stufenbedeckung bei relativ niedrigen Temperaturen unter Verwendung eines atomaren

Schichtdepositionsprozesses zugrunde.

Die Befindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Verfahrens mit den Merkmalen des Anspruch 1, 2

Beim Verfahren nach Anspruch 1 ist speziell die Bildung einer atomaren Opfermetallschicht auf einem Halbleitersubstrat vorgeschen, die mit einem Metallhalogenidgas reagiert witd, um sie so zu entsemen und gleichzeltig eine audmare Metallschicht zu bikken, für die vom Metallhalogenidgas gelöste Metallateme abgeschieden werden. Vorzugsweise ist das Halbleitersubstrat ein Silizium substrat und besitzt einen vorbestimmten Oberflächenbereich, in welchem ein sterstallendouierter Übergang, d. h. eine Störstellenschicht, gebildet wird. Außerdem kann auf dem Halbleitersubstrat eine dielektrische Zwischenschichtstruktur mit einem Kontaktloch gebildet sein, das einen vorgegebenen Bereich der Storstel-

Beim Verfahren nach Anspruch 2 werden zunächst in gleicher Weise wie beim Verfahren nach Anspruch 1 eine 210mare Opfermetallschieht und eine atomare Metallschicht auf einem Halbleitersubstrat gebildet. Dann wird auf der atomaren Metallschicht eine atomare Siliziumschicht gebilder. Es wurden dann abwechselnd eine Mehrzahl von atomaren Metallschichten und eine Mehrzahl von atomaren Siliziumschichten übereinandergeschichtet, indem nacheinander wenigstens einmal die atomare Opferme: allschicht, die atomare Metallschicht und die atomare Siliziumschicht gebildet werden. Durch geeignete Steuerung der Dicke der atomaren Metallschicht und der atomaren Siliziumschicht läßt sich auf diese Weise eine Metallsilicidschicht mit einem gewünschten Zusammensetzungsverhältnis urzeugen.

Beim Verfahren nach Anspruch 3 werden analog zum Verfahren nach Anspruch 2 eine Mehrzahl von atomaren biliziumschichten und eine Mehrzahl von alomaren Metallschichten aufeinandergeschichtet, jedoch werden im Unterschied zum Verfahren nach Anspruch 2 jeweils zuerst die atomare Siliziumschieht und dann die atomare Opfermetallschicht,

aus der die ammare Metalischicht erzeugt wird, gebildet

Bei einem nach Anspruch 4 weitergehildeten Verfahren werden die atomare Opfermetallschicht und die atomare Metallschicht wunigstens einmal nacheinunder auf einer anfänglichen atomarec Opfermetallschicht gebildet, welche die atomare Metallschicht dorstellt, die anfänglich auf dem Halbledtersubstrat gebildet wird, so daß eine Metallschicht entsicht, die aus einer Mehrzahl von atomaren Metallschiehten auf dem Halbleiteraubstrat besteht. Die anfängliche Opfer-

## DE 198 20 147 A 1

metallschicht, welche die anfänglich auf dem Halbleitersubstrat gebildete atomare Opfermetallschieht darstellt, ist so zu bilden, daß die freiliegende Störstellenschicht ganzflächig vollständig bedeckt wird. Wenn die Oberfläche der durch das Kontaktloch freiliegenden Störstellenschicht ofcht vollständig mit der anfänglichen atomaren Opfermetallschicht bedeckt ist, reagien das Metallhalogenidgas mit der Störstellenschicht und schädigt diese. Daher kann vorgesehen sein, vor Bildung der anfänglichen atomaren Opfermetallschicht eine die Störstellenschicht genzflächig vollständig bedeckunde, anfängliche Opfermetallschicht aufzubringen.

schicht aus demselben Material wie die stornare Opformetallschicht. Gemäß Anspruch 7 wird die anfängliche Opformetallschicht. tallschieht vorzugsweise umer Verwendung desselhen Reaktionsgases gebildet, das auch zur Bildung der stomaren Opsermetallschicht benutzt wird. Die Bildung der ansänglichen Opsermetallschicht und der atomaren Opsermetallschicht kann dabei gemäß Anspruch 10 dadurch erfolgen, daß ein Opfermetall-Quellenges und ein reduzierendes Gas miteinander reagiert werden. Gemäß Anspruch 11 wird für des reduzierende Gas vorteilhafterweise Hg-Gas oder SiHg-Gas cin-

In Weiterbildung der Erfindung nach Anspruch 9 werden die Materialien so gewihlt, daß die Gibbssche freie Energie ciner Zusammensetzung der Metallatomsorte der stomaren Opfermetallschicht und der Halogenstomsorte des Metallhalogemidgases höher ist als diejenige des Metallhalogemids. Dies gewährleistet, daß die Metallatomie der atomaren Opfermetallschicht in der Lage sind, zich mit den Halogenstomen zu verbinden und keine bloße Kombination der Metallareme des Metallhalogenids mit den Halogenatomen vorliegt. Um beispielsweise eine aus Iltan gebildete atomare Metallschicht auf dem Halbleitersubstrat zu erzeugen, wird als Metallhalogenid vorzugsweise TiCl. Gas, Til. Gas, TiBr. Gas oder TiF4-Gas eingesetzt, siehe Anspruch 12. Wenn das Metallhalogenid ein TiCla-Gas ist, ist die atomare Opfermetallschicht gemäß Anspruch 13 vorzugsweise eine Al-Schicht, eine La-Schicht, eine Pr-Schicht, eine In-Schicht, eine Ce-Schicht, eine Nd-Schicht oder eine Be-Schicht. Denn die Gibbssche freie Energie von TiCla-Gas ist geringer als diejenige von Al. Cle Gas. LaCly-Gas, PrCly-Gas, InCle Gas, CeCly Clas, NdCly-Gas oder BeCly-Gas. Analog ist die atomare Opfermetallschicht, wonn Til. Gas für das Metallhalogenid zur Erzeugung einer aus Tiran gebildeten atomaren Metallschiebt auf dem Halbleitersubstrat eingesetzt wird, vorzugsweise eine Al-Schiebt, eine Zr-Schiebt oder eine Hf-Schiebt. Dem die Gibbssche freie Energie von Til-Gas ist geringer als diejenige von Al-Ic-Gas, ZrI-Gas oder Hill-Gas.

Je nach Art der auf dam Halbleitersubstrat zu bildenden atomaren Metallschicht können verschiedens weitere Metallbalogenidgase gemäß Anspruch 12 verwender werden, z.B. TaCls-Gas, Tals-Gas, TaRs-Gas, TaRs-Gas, HfCls-Gas, HIL-Gas, HEBra-Gas, HIFe-Gas, ZrCla-Gas, ZrLa-Gas, ZrBra-Gas oder ZrFa-Gas.

Wenn das Metallhalogenidgas der Oberfläche der resultierenden Struktur, auf der die stomare Opfermetallschicht oder die anfängliche Opfermerallschicht und die anfängliche atemare Opfermerallschicht gebildet sind, zugeführt wird, verbinden sich, wie oben beschrieben, die Metallatome in der atomaren Opfermetallschicht und die Metallatome in der anfänglichen Opfermetallschicht mit den Halegenatomen des Metallhalogenidgases, um so ein flüchtiges Gas zu erzeugen. Die Metallacome in dem Metallhalogenid, d. h. Übergangsmetallatome, werden dadurch auf dem Halbleitersubstrat abgeschieden, um eine atomare Metallschicht zu bilden.

Gemäß Anspruch 8 werden alle oder werigstens ein Teil der atomaren Schiehten vorzugsweise unter Aufheizen des

Halbleitersubstrats auf 300°C bis 500°C gebildet. In Weiterbildung der Erfindung gemäß Anspruch 30 ist ein Temperprozeß vorgesehen, durch den sich eine Metallsilicidschicht mit verbessertem Kantaktwiderstend erzeugen läßt, Der Tempervorgang wird gemäß Anspruch 31 vorzugsweise in Form eines schnellen thermischen Aufheizprozesses (RTP), eines Temperofenprozesses oder eines Vakuumtem-

perprozesses durchgeführt. Die stomare Stiliziumschicht wird in einer Weiterbildung gemäß Anspruch 28 unter Verwendung eines Siliziumquellengases erzeugt, d. h. eines Vorläufers, der Siliziumatome enthält. In Anspruch 29 sind bevorzugte Siliziumquellengase angogeben. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den übrigen, oben nicht explizit genannten Ansprüchen an-

Erfindungsgemäß lessen sich somit eine Metallschicht oder eine Metallsilicidschicht mit ausgezeichneter Stufenbegegeben. deckung bei 500°C oder weniger auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrates bilden, das ein Kontaktloch mit hohem

Aspektverhältnis aufweist. Dadurch kann bei der Herstellung hochintegrierter Halbleiterspeicherbauelemente, die einem flachen Übergang erfordern, eine leirfähige Schicht mit ausgezeichnete: Zuverlässigkeit gebildet werden, d. h. eine Barrierenmetallschicht oder eine ohmsche Schicht mit ausgezuschneter Zuverlässigkeit.

Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Zeichnungen dangestellt und werden nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigun:

Fig. 1 ein Flußdiagramm zur Veranschaulichung der Prozestabfolge eines ersten Ausführungsbeispiels, Fig. 2 cin Zeitsteuerungsdiagramm zur weiteren Veranschaulichung des Ausführungsbeispiels von Fig. 1.

Fig. 3 ein Flußdiagramm zur Veranschaulichung der Prozeßabsolge eines zweiten Ausführungsbeispiels,

Fig. 4 ein Zeitsteuerungsdiagramm zur weiteren Veranschaulichung des zweiten Ausführungsbeispiels. Fig. 5 ein schematisches Blockdiagramm einer verliegend verwendeten Anlage zur Bildung einer leitfähigen Schicht,

Fig. 6 eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Querschnitts einer erfindungsgemäß aufgebrachten Titanschicht

Fig. 7 Diagramme von Messungen von Komponenten der Titanschicht von Fig. 6 durch Röntgenstrahlfluoreszenzana-

Die in Fig. 5 gezeigte Anlage, die zur erfindungsgemäßen Bildung einer leitfähigen Schicht verwendet wird, beinhaltet eine Reaktionskammer 51, einen am Boden der Reaktionskammer 51 argebrachten Halter 53, um darauf ein Halbleitersubstrat 55 zu plazieren, einen über dem Halter 53 montierten Duschkopf 57 zum Injizieren eines Reaktionsgases in die Raaktionskammer 51 sowie eine an die Reaktionskammer 51 angeschlossene Vakuumpumpe 59 zur Steuerung des Drucks in der Reaktionskammer 51. Der Duschkopf 57 beinhaltet hierbei zwei voneinander separierte Gasciolässe A und

65

#### DE 198 20 147 A 1

B. Über den Gaseinlaß A werden ein Metallquellengas und ein Inergas in die Reaktionskammer 51 eingeleitet, während tiber den Gaseinlaß B ein Siliziumquellengas, ein Opfermetallquellengas und ein reduzierendes Gas in die Reaktionskammer 51 injiziert werden. Dies dient dazu, die Reaktion der Gase in einem der Einlässe A und B vor Erreichen der Kammer 51 zu unterdrücken. Die Zufuhr des Metallquellengases und des Inergases zum Gaseinlaß A wird durch ein erstes bzw. ein zweites Ventil V1, V2 gesteuert, und die Zufuhr des Siliziumquellengases, des Opfermetallquellengases und des reduzierenden Gases zum Gaseinlaß B wird durch ein drimes, ein viertes bzw. ein fünftes Ventil V3, V4, V5 gesteuert.

Bei einem ersten Ausführungsbeisgiel, das unter Bezugnahme auf die Fig. 1, 2 und 5 erläutert wird, ist auf dem Hableitersubstrat ein mörstellendotierter Übergang, d. h. eine Störstellenschicht, gebildet, z. B. auf der Oberfläche eines vorbestimmten Bereichs eines Siliziumsubstrates. Die Störstellenschicht, die einem Source/Drain-Bereich eines MOS-Transistors entsprieht, ist für ein höchintegriertes Halbleiterbauelement auf eine Tiefe von 0,1 µm oder weniger zu bilden, da der Kurzkanaleffekt des MOS-Transistors in enger Beziehung zur Übergangstiefe steht. Das heißt, der Kurzkanaleffekt des MOS-Transistors verbessert sich mit flacher werdender Übergangstiefe der Stürstellenschicht. Auf der mit der Stürstellenschicht versehenen, resultierenden Struktur wird ganzflächig eine dielektrische Zwischenschicht gebildet, lie strukturfert wird, um ein Kontaktloch zu erzeugen, das einen vorbestimmten Bereich der Störstellenschicht freilegt. Herbei erhöht sich mit zunehmendem Integrationsgrad des Halbleiterbaueltementes die Dicke der dielektrischen Zwischenschicht, und der Durchmesser des Kontaktlochs verringert sich. Mit steigeodem Integrationsgrad des Halbleiterhaueltementes erhöht sich daher das Aspektverhälmis des Kontaktlochs. Das Halbleitersubstrat 55, in welchem das Kontaktloch gebildet wurde, wird auf den Halter 53 geladen, der in der Reaktionskammer der Anlage zur Bildurg einer leitfähigen Schiebt installiert ist. In einem ersten Schritt 10 von Fig. 1 wird außerdem ein Prozeßzyklus-Zählwert n anfänglich auf null gesetzt, und gleichzeitig wird ein Zahlanwert k festgelegt, der die Anzahl gewünschter Prozeßzyklen anzeigt.

Anschließend werden, nachdem die Temperatur Te des Halbleitersubstrates 55 auf 300°C bis 550°C gesteuen wurde. das zweite, vierte und fünfte Ventil V2, V4 und V5 geöffnet, so daß das Inertgas, das Opfermetallquellengas und das reduzierende Gas für eine vorbeschmmte Zeitdauer in die Kammer 51 injiziert werden, um dadurch eine anfängliche Op-25 fermetallschicht ganzslächig auf dem Halbleitersubstrat 55 aufeubringen, in welchem das Kontaktloch gebildet ist (Schritt 11). Das Opsermetallquellengas und das reduzierende Gas mischen sich im Geseinlaß B, reagieren aber wegen der niedrigen Temperaur im Gaseinlaß B von 100°C bis 150°C nicht miteinander. Der Druck in der Reaktionskammer 51 wire hierbei auf 10 Tour oder waniger gesteuert. Vorzugsweise ist die anfängliche Opformeualischicht eine Medallschicht, die in der Lage ist, leicht mit einem Metallquellenges zu reagieren, das in einem nachfolgenden Prozeß zur Bil-30 dung einer gewinschten atomaren Metallschicht verwendet wird, d. b. mit einem Metallhalogenidgas aus einem Übergangsmetall und einem Halogenelement. Um beispielsweise eine atomare Titanmetallschicht zu bilden, ist für das Motallhalogenidgas vorzugsweise ein titanbaltiges Metallhalogenid wlinschenswert, wie ein TiCla-Gas, ein Tila-Gus, ein TiBra-Gas oder ein TiFa-Gas. Außerdem sind, wenn das TiCla-Gus als das Mctalinalogenidgas verwender wird, für die anfängliche Opfermetellschicht eine Al-Schicht, eine La-Schicht, eine Pr-Schicht, eine In-Schicht, eine Ce-Schicht, eine Nd-Schicht oder eine Be-Schicht wilnschenswert. Hierbei wird die Al-Schicht für die anfängliche Opfermetallschicht am meisten bevorzugt. Der Grund hierfür ist, daß Aluminium bezüglich Cl die höchste Gibbssche freie Energie aufweist, wie in Tabelle la gezeigt, und verschiedene Vorläufer besitzt. Für das Inerigas werden vorzugsweise Argongas oder Sticks: offgas verwendel, und für das reduzierende Gas wird Wasserstoffgas eingestiel. Das reduzierende Gas reduziere das Opfermetaliquellengas. Die Gibbssche Energie für verschiedene Metallhalogenidgese bei einer Absoluttemperatur von 700°K, d. h. 427°C, ist in den nachstehenden Tabellen 1a, 1b, 2, 3 und 4 aufgelistet.

60

## DE 198 20 147 A 1

(Tabelle 1a)

Gibbsseine Ireie Energie verschiedener, chlorhaltiger Metallhalogenidgase bei 427°C

Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbsche freie Energie (kJ/mol)	10
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	-1121,9	HfCl <sub>3</sub>	-826,7	BeCl <sub>2</sub>	-373,1	
ThCl	-895,8	EuCi,	-621,6	BCL	-367,7	15
UCI,	-811,9	YbCI,	-621,5	SiCI <sub>3</sub>	-365,7	
HfCI,	-804,7	K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-609,8	SnCl <sub>4</sub>	-362,3	
ZrCl4	-777,6	Rb <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-607,6	InCl <sub>3</sub>	-335,8	20
LaCl,	-708,9	Li <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-597,8	AICI <sub>2</sub>	-305,5	]
PrCl <sub>3</sub>	-706,9	SICI,	-569,6	TaCl,	-300,1	25
In <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	-703,7	AICI,	-550,1	GeCl,	-299,8	]
CeCl,	-69,5	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	-526,8	MnCl <sub>2</sub>	-286,4	] <sub>30</sub>
NdCl,	-696,6	BaCl <sub>2</sub>	-524,3	WCIs	-285,6	
Be <sub>2</sub> Ci <sub>4</sub>	-692,6	SrCl <sub>2</sub>	-498,1	CsCl	-276,7	35
TiCl <sub>4</sub>	-678,3	TaCl	-497,5	ZnCl <sub>2</sub>	-273,5	] "
GdCl <sub>3</sub>	-674,3	CaCl <sub>2</sub>	-489,1	WCI,	-267,6	
TbCl <sub>3</sub>	-668,1	PbCl <sub>4</sub>	-452,1	Ti <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-259,8	40
HoCl,	-659,7	VaCl <sub>4</sub>	-447,2	GaCl <sub>2</sub>	-258,4	
ErCl,	-651,7	GeCl	-410,8	SbCl <sub>6</sub>	-249,9	45
Cs <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-644,1	MgCl <sub>2</sub>	-407,8	Cu <sub>3</sub> Ci <sub>3</sub>	-242,9	
TmCi <sub>3</sub>	-641,5	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	-405,5	PCI,	-242,3	] <sub>50</sub>
TaCl <sub>5</sub>	-636,6	GaCl <sub>s</sub>	-388,6	FeCl <sub>s</sub>	-240,6	] "

5

(Tabelle 1b)

Gibbssche freie Energie verschiedener, chlorhaltiger Metallhalogenidguse bei 427°C

5 10	Verbindung	Gibbsche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbsche freie Energie (kJ/mol)
	InCl <sub>2</sub>	-240,2	CaCl	-165,1	NiCl <sub>2</sub>	-101,8
15	BiCl <sub>a</sub>	-238,5	TeCi,	-136,4	HCI	-98,7
13	AsCl	-231,4	HgCl <sub>2</sub>	-136,2	SeCl <sub>2</sub>	-50,5
	SnCl <sub>2</sub>	-215,8	TeCl <sub>2</sub>	-134,6	BiCl	-30,9
20	BaCl	-198,5	CoCl	-125,2	BeCl	-6,2
	SiClz	-195,5	GaCI	-123,1	AgCI	29,6
25	SrCl	-181,5	AICI	-111,6	BCI	74,3
	FeCi <sub>2</sub>	-174,5	BCl <sub>2</sub>	-109,9	SiCI	123,7

(Tabellé 2)

Gibbssche freie Energie verschiedener jodhaltiger Metallhalogenidgase bei 427°C

Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbsche freie Energie (kJ/mol)
Thl.	-512	Zri,	-409	Til	-320
Al <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	-510	Hfl <sub>4</sub>	-405	Pb1 <sub>4</sub>	-266
K <sub>2</sub> l <sub>2</sub>	-480	Dyl,	-402	Mgl <sub>2</sub>	-239
Lal	-457	Tml <sub>a</sub>	-399	Cul	-237
Prl <sub>2</sub>	-448	Gdl,	-388	Csl	-220
Cei,	-442	Bal <sub>2</sub>	-380	Tal <sub>s</sub>	-202
Ndl <sub>3</sub>	-438	Ul	-377	Sil4	-150
Lizla	-427	Sri <sub>2</sub>	-353	н	-11,8
Eri,	-410	Cal <sub>2</sub>	-338	• -	

65

30

15

25

35

#### DE 198 20 147 A 1

(Tabelle 3)

Gibbssche freie Energie verschiedener bromhaltiger Metallhalogenidgase bei 427°C

Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbsche freie Energie (kJ/mol)
Al <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>	-860	HoBr <sub>3</sub>	-567	CaBr <sub>2</sub>	-435
Mg <sub>z</sub> Br <sub>4</sub>	-764	ErBr,	-566	PbSr <sub>4</sub>	-428
ThBr.	-743	TmBr <sub>s</sub>	-563	TaBrs	-424
HīBr,	-639	TbBr,	-559	EuBr <sub>2</sub>	-413
ZrBr <sub>4</sub>	-527	DyBr,	-559	SiBr,	-387
LaBr,	-621	GdBr <sub>3</sub>	-551	Cu <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	-187
CeBr <sub>3</sub>	-616	Ll <sub>z</sub> Br <sub>z</sub>	-534	WBr <sub>s</sub>	-139
PrBr <sub>3</sub> .	-612	TiBr,	-527	HBr	-58,6
UBr <sub>4</sub>	-602	Na <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-510	•	•
NdBr,	-598	SrBr <sub>2</sub>	-453		-

(Tabelle 4)

Gibbssche freie Energie verschiedener fluorhaltiger Metallhalogenidgase bei 427°C

Verbindung	Gibbssche freie Energia (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbsche freie Energie (kJ/mol)
Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	-2439	HfF.	-1592	LI <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	-1457
UF.	-1958	ZrF4	-1587	PrF,	-1231
Taf	-1687	S <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	-1581	AsF <sub>5</sub>	-1080
ĭħF₄	-1687	SiF.	-1515	CuF <sub>2</sub>	-287,3
Mg <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	-1624	WF,	-1513	HF	-277,1
NbF,	-1607	TiF,	-1467	•	•

Eiu Metallquellengas und eine anfängliche Opfermetallschicht, die zur Bildung einer gewinschten atomaren Metallschicht auf einem Halbleitersubstrat geeignet sind, können von den Tabellen 1 bis 4 ausgewählt werden. Um beisgielsweise eine atomare Titanschicht als atomare Metallschicht zu bilden, ist für die anfängliche Opfermetallschicht eine Alschicht, eine La-Schicht, eine Pr-Schicht, eine In-Schicht, eine Mo-Schicht oder eine Be-Schicht wünschenswert, und für das Metallquellengas ist ein TiCla-Gas würsschenswert. Vorzugsweise ist das Opfermetallquellengas zur Bildung der Al-Schicht als einer anfänglichen Opfermetallschicht ein Al-haltiger Vorläufer, z. B. (CaHo)2AIH, (CaHo)3AIH, (CaHo)3AIH, (ChaHo)3AIH, (ChaHo

Z. B. (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>La oder (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>La, und das Opfermetallquellengas zur Bildung der Pr-Schicht als einer anfänglichen Opfermetallschicht ein Pr-haltiger Vorläufer ist, wie (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pr oder (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Pr. Beenso ist es bevorzugt, daß das Opfermetallquellengas zur Bildung der In-Schicht als einer anfänglichen Opfermetallschicht ein In-haltiger Vorläufer ist, z. B. C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>In, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Celn, (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>In oder (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>In. Des weiteren ist bevorzugt, daß das Opfermetallquellengas zur Bildung der Co-Schicht als einer anfänglichen Opfermetallschicht ein Co-haltiger Vorläufer ist, z. B. (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ce oder ((C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Ce. Analog ist es bevorzugt, daß das Opfermetallquellengas zur Bildung der No-Schicht als einer anfänglichen Opfermetallschicht ein No-haltiger Vorläufer ist, z. B. (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N. Außerdam ist es bevorzugt, daß das Opfermetallquellengas zur Bildung der Bo-Schicht als einer anfänglichen O

Wenn dis Al-Schicht als anfängliche Opformetallschicht gehilder wird, ist TMA (Trimethylaluminium; (CH<sub>3</sub>)Al) kin typischer Vorläufer für das Opformetallquellengas. Das H<sub>2</sub>-Gas, welches das reduzierende Gas ist, reagiert hierbei mit dem TMA-Gas, so daß das CH<sub>3</sub> des TMA-Gases in CH<sub>4</sub> umgewandelt wird. Das CH<sub>4</sub> wird aus der Reaktionskammer 51 abgeführt, und die Al-Atome werden auf der Oberhäche des Halbleitersubstrats zur Bildung der Al-Schicht abgesetzieden. Anschließend wird ein peripheter Teil der resultierenden Struktur, wo die anfängliche Opformetallschicht gebildet wurde, mit dem Inertgas gespült, um das in der Reaktionskammer 51 verbliebene Opformetallquellengas vollständig abzuführen (Schritt 13), was einen ersten Spülprozeß darstellt. Das redumerende Gas kann während des ersten Spülprozesses zugeführt werden. Außerdem wird die Temperatur des Halbleitersubstrates bei 300°C bis 500°C gehalten. Hierbei kann die Temperatur des Halbleitersubstrates während des ersten Spülprozesses oder von dieser verschieden ist.

Nach Abschluß des ersten Spülprozesses werden das Opfermetallquellengas, das reduzierende Gas und das Inergal in die Reaktionskammer 51 injiziert, um das Opfermetallquellengas mit dem reduzierenden Gas zur Reaktion zu bringen, so daß eine atomare Opfermetallschicht auf der anfänglichen Opfermetallschicht gebildet wird (Schritt 15). Wenn für das Opfermetallquellengas und das reduzierende Gas z. B. TMA((CH3)3Al)-Gas bzw. H2-Gas verwendet werden, wird eine Al-Schicht ais atomare Opfermetallschicht gebildet. Die atomare Opfermetallschicht wird hierbei aus demselben Material gebildet wie die anfängliche Opfermetallschicht. Wenn beispielsweise die anfängliche Opfermetallschicht die Al-Schicht ist, wird auch die atomare Opfermetallschicht aus Al gebildet. Außerdem wird die atomare Opfermetallschicht unter Verwendung desselben Opfermetallschicht aus Al gebildet, das auch zur Bildung der anfänglichen Opfermetallschicht eingesetzt wird. Die Dicke der atomaren Opfermetallschicht berägt dabet vorzugsweise 0.4 mn bis 0.5 am Wenn hierbei die freigelegte Störstellenschicht ganzfächig mit der atomaren Opfermetallschicht bedeckt wird, tram der Prozeß zur Bildung der anfänglichen Opfermetallschicht weggelassen werden. Mit anderen Worten, die anfängliche Opfermetallschicht dient dazu, ein Reagieren des Metallquellengases, das während der Bildung der atomaren Metallschicht in die Reaktionskammer 51 injüziert wird, mit Siliziumatomen in der Störstellenschicht zu verhindern.

Der periphere Bereich der resultierenden Struktur, wo die Opfermetallschicht gebildet wurde, wird mit dem Intergas gespült, um das Opfermetallquellengas, das in der Reaktionskammer 51 verblieben ist, vollständig abzuführen (Schritt 17), was einen zweiten Spülprozeß darstellt. Das reduzierende Gas kann während des zweiten Spülprozesses zugeführt werden. Nach Abschluß des zweiten Spülprozesses werden das Metallquellengas, das Inergas und das reduzierende Gas in die Reaktionskammer 51 eingeleitet, um auf diese Weise die atomare Opfermetallschieht und die anfängliche Opfermetallschieht zu entfernen und gleichzeitig eine atomare Metallschieht ganzflächig auf dem Halbleitersubstrat zu bilden (Schritt 19). Hierbei wird als Metallquellengas vorzugsweise ein Metallhalogenidgas verwendet, das Metallatome der zu bildenden Metallschieht enthält, z. B. TiCla. Das Inertgas, z. B. N2-Gas oder Ar-Gas, ist ein Trägsrgas für das Metallquellengas, d. h. für das Metallhalogenidgas. Wenn sowohl die atomare Opfermetallschieht als auch die anfängliche Opfermetallschieht aus einer Al-Schieht bestehen und für das Metallhalogenidgas TCla-Gas verwendet wird, wird durch die Kombination von Al-Atomen der Al-Schieht mit Cl-Atomen aus TiCla ein Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>-Gas erzeugt, und Ti-Atome, die von dem TiCla-Gas gelöst werden, scheiden sich auf dem Halbleitersubstrat ab, um eine Ti-Schieht zu bilden. Das als Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>-Gas wird aus der Reaktionskammer 51 ausgetrieben.

Da die Gibbssche freie Epergie von Al-Cle höher ist als diejenige des TiCle-Gases, wie in Tabelle 12 gezeigt, reagien die Al-Schicht mit dem TiCl4-Gas, um die Ti-Schicht zu bilden. Austelle des TiCl4-Gases kann für das Halogenidgas TaCl<sub>3</sub>-Gus, HiCl<sub>4</sub>-Gas, ZrCl<sub>4</sub>-Gas, TiL<sub>7</sub>-Gas, Tul<sub>5</sub>-Gas, HiT<sub>4</sub>-Gas, ZrL<sub>7</sub>-Gas, TiBl<sub>2</sub>-Gas, TaBl<sub>3</sub>-Gus, HiBl<sub>4</sub>-Gas, ZrBr<sub>4</sub>-Gas, TIF, Gas, TaF, Gas, HIF, Gas oder ZrF, Gas verwendet werden. Um eine Hf-Schieht oder eine Zr-Schieht unter Verwendung des HfCla-Gases bzw. des ZrCla-Gases als das Metalthalogenidgas zu bilden, ist die Al-Schieht für die atomare Opformeallschicht oder die anfangliche Opformetallschicht optimal. Dies liegt daran, daß die Gibbsschen freien Energien von HfCl-Gas und ZrCle-Gas höher sind als diejenigen von LaCly-Gas, PrCly-Gas, IngCle-Gas, Cotly-Gas, NdCl<sub>3</sub>-Gas und Be<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-Gas, wie in Tabelle 1a gezeigt. Außerdem ist die Al-Schicht zur Bildung einer gewünschten atomusen Metallschicht, meistens unter Verwendung der Metallhalogenidgase, für die atomare Opfermetallschicht oder die anfängliche Op/ermetallschicht am meisten zu bevorzugen, wie aus den Tabellen 2 bis 4 hervorgeht. Vorzugsweise werden die Schriuc 13, 15, 17 und 19, d. h. der erste Spülvorgang, das Bilden der atomaren Opfermetallschicht, der zweite Spülvorgang und die Bildung der atomaren Matallschicht, bei derselben Temperatur durchgeführt. Nach Bildung der atomaren Metallschicht wird der Zählwert n um eins erböht (Schrint 21), und der erhöhte Zählwert n wird mit der Zahl kanfünglich vorgegebener Zyklen verglichen (Schritt 23). Wenn der erhöhte Wert n kleiner als die Zahl k unfänglich vorgegebener Zyklen ist, werden die Schritte 13, 15, 17 und 19, d. h. der erste Spülvorgang, die Bildung der atomaten Op metallschicht, der zweite Spülvorgang und die Bildung der atoniaren Metallschicht, wiederholt durchgeführt, bis der Zählwen n gleich der Zahl k vorgegebener Zyklen ist, um dadurch eine Metallschicht gewünscher Dicke auf dem Halbleitersubstrat zu erzeugen. Wenn die resultierende Smikhur, welche die gebildete Metallschicht beinhaltet, hei einer vorgegebenen Tempuratur getempert wird, bildet sich eine Metallsilieidschicht an der Grenzfläche zwischen einer Stiffstel-

lenschicht und der Metallschicht. Die Metallstlieidschicht ist hierbei eine obmsche Schicht, welche den Kontaktwiderstand zwischen der Metallschicht und der Störstellenschicht verbessert.

Fig. 6 zeigt eine erfindungsgemäß gebildete Ti-Schicht. Für das Beispiel von Fig. 6 lag die Temperatur Ts des Halbleitersubstrates während der Bildung einer anfänglichen Opfermetallschicht, des ersten Spülvorgangs, der Bildung der atomaren Opfermetalischicht, des zweiten Spillvorgangs und der Bildung der atomaren Metallschicht bei 450°C. Die anfängliche Opfermetallschicht wurde aus der Al-Schicht durch Reagieren von TMA-Gas mit H.-Gas für ungefähr 10 s gebilder. Hierbei wurde auch inertes N2-Gas in die Reaktionskammer infiziert. Das N2-Gas und das H2-Gas wurden in die Reaktionskammer mit Flußraten von 40 secm bzw. 1.000 secm eingespeist, und der Druck in der Reaktionskammer betrug ungefähr 3 Torr. Zuclern wurde das TMA-Gas unter Verwendung eines Gasspülers bei Raumtemperatur erzeligt. Hierbei wurde für das TMA-Gas kein Trägergas benutzt, so daß das TMA-Gas mit einer Druckdiffurenz zwischen dem Dampfdruck des TMA-Gases und dem Druck in der Reaktionskammer in letztere eingeleitet wurde. Nach Bildung der anfänglichen Opfermetallschicht in Form einer Al-Schicht wurde das TMA-Gas nicht mehr zugeführt, und der erste Spülprozeß wurde für ungefähr 5 s durchgeführt, um das in der Reaktionskammer verbliebende TMA-Gas wollständig zu entfernen. Hierbei wurden das N. Gas und das H. Gas kontinuierlich eingeleitet, um den Druck in der Reskrionskammer bei erwa 8 Torr zu balten. Nach Abschluß des ersten Spülvorgangs wurde TMA-Gas in die Reaktionskammer für etwa 1 s eingeleitet, so daß das H2-Gas mit dem TMA-Gas reagierte, um eine dünne atomare Opfermetallschicht in Form einer atornaren Al-Schicht zu bilden. Dann wurde kein TMA-Gas mehr zugeführt, und ein zweiter Spülvorgang wurde in gerselben Weise wie der erste Spülvorgang durchgeführt. Daraufhin wurde TICk-Metallquellengas in die Reaktionskammer für ungefähr 5 s eingeleitet, wodurch die Al-Schicht und das TICk-Gas miteinander reagierten, um ganzflächig auf dem Helbleitersubstrat eine atomare Ti-Schicht zu bilden. Anschließend wurden die Schritte der ersten Spülung, der Bildung der atomaren Opfermetallschicht, der zweiten Spillung und der Bildung der atomaren Metallschicht nacheinander fünfzig Mal wiederbolt.

Es ist aus Fig. 6 ersichtlich, daß die Ti-Schicht erfindungsgemäß im Inneren des Kontaktlochs, das ein Aspektverhältnis von fünf oder mahr aufweist, und auf dem peripheren Bereich des Kontaktlochs in einer gleichmäßigen Dicke von gefähr 60 nm gebildet wurde.

In den Diagrammen von Fig. 7 repräsentieren die horizontalen Achsen einen Röntgenstrahlbeugungswinkel, und die vertikalen Achsen repräsentieren die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen in willkürlichen Einheiten. Des weiteren ist in den Diagrammen der Bereich des Beugungswinkels 20 der Röntgenstrahlen zwischen 140° und 170° das durch Messen einer Al-Komponente erhaltene Resultat, während der Bereich zwischen 84° das durch Messen einer II-Komponente erhaltene Resultat und der Bereich zwischen 90° und 96° das durch Messen einer Cl-Komponente erhaltene Resultat und der Bereich zwischen 90° und 96° das durch Messen einer Cl-Komponente erhaltene Resultat repräsentieren. Aus Fig. 7 ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäß gebildete Ti-Schicht keine Störstellen, sondern nur Ti-Atome enthält.

In den Fig. 3 und 4, die ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung darstellen, repräsentieren Telle, die durch dieselben Bezugszeichen repräsentiert sind wie diejonigen in den Fig. 1 und 2, dieselben Vorgänge wie im ersten Ausführungsbeispiel.

Bezugnehmend auf die Fig. 3, 4 und 5 werden nach den Schrinen 11, 13, 15, 17 und 19 der Bildung der anfänglichen Opfermetallschicht, der ersten Spülung, der Bildung der atomaren Opfermetallschicht, der zweiten Spülung und der Bildung der atomaren Metallschicht zusätzlich Schritte 25 und 27 einer dritten Spülung und der Bildung einer atomarer Siliziumschicht durchgeführt, um auf diese Weise eine Metallsilieidschicht zu erzeugen. Der dritte Spülprozeß 25 wird in derselben Weise durchgeführt wie der erste und der zweite Spülprozeß 13 und 17. Die atomare Siliziumschicht wird auf einer atomaren Metallschicht durch Reagieren des Siliziumquellengases gebildet, das nach Abschluß des dritten Spülprozesses 25 in die Reaktionskammer 51 eingeleitet wird. Hierbei wird während der Bildung der Siliziumschicht die Temperatur des Halbleitersubstrates auf derselben Temperatur wie im dritten Spülprozeß 25 gehalten, d. h. bei 300°C bis 500°C. Analog zum erster, erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel werden die Schrine 13, 15, 17, 19, 25 und 27, d. h. die erste Spillung, die Bildung der atomaren Opfermetallschicht, die zweite Spülung, die Bildung der atomaren Metallschicht, die dritte Spülung und die Bildung der atomaren Siliziumschicht, je nach Bedarf nacheinander wiederhold, so daß die atomaren Metallschichten und die atomaren Siliziumschichten alternierend übereinandergestapelt werden. Hierbei reagieren die aromare Metallschicht und die aromare Siliziumschicht miteinander, so daß sich eine Metallsilieidschicht bilden kann. Das Zusammensetzungsverhältnis der Metallsilicidschicht kann durch Steuerung der Dicken der atomaren Metallschicht und der atomaren Siliziumschicht verändert werden. Vorzugsweise werden als das Siliziumghelecgas Silla-Gas, Si2H6-Gas, (CH3)2SIC=CSi(CH3)-Gas, ((CH3)3Sil)2GH2-Gas, (CH3)2Si(CH3)2Gl-Gas, (CaH3)Sill3-Gas, (CH3)3Sill2-Gas, (CH3)3Sill2-Gas, (CH3)3Sill2-Gas, (CH3)3Sill2-Gas, (CH3)3Sill2-Gas, (CH3)3Sill2-Gas, (CH3)3Sill2-Gas, (CH3)3Sill2-Gas, (CH3)3Sill2-Gas, CH3Sill3-Gas, CH3  $(C_3(CH_3)_3)Si(CH_3)_3$ -Gas,  $(C_6H_2)_3SiCl$ -Gas,  $(C_6H_2)_3SiH$ -Gas,  $((CH_3)_2N_3)CH$ -Gas oder  $CH_2$ =CHSiCl $_3$ -Gas.

Gemäß eines weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsheispiels kann abhängig von der Art der atomaren Melallschicht eine gewünschte Metallsilicidschicht, wie eine TiSi-Schicht, eine Ta-Si-Schicht, eine ZrSi-Schicht oder eine HrSi-Schicht gebildet werden. Außerdem kann eine Metallsilicidschicht mit ausgezeichneter Stufenbedeckung in einem Kontaktloch mit hohem Aspektverhältnis gebildet werden.

Somit können erfindungsgemäß, wie oben erläutert, eine Metallschicht oder eine Metallsilisidschicht mit ausgezeichneter Stufenbedeckung in einem Kontaktloch mit bohem Aspektverhältnis erzeugt werden. Dadurch läßt sich eine metallische Zwischenverbindung herstellen, die für bochintegrierte Halbleiterbauelernente geeignet ist.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Bildung einer Metallschicht eines Halbleiterbaudkmuntes, gekenmzeichnet durch folgende Schritte:

20

30

50

SS

#### DE 198 20 147 A 1

- Bilder einer atomaren Opfermetallschicht auf einem Halbleitersubstrat,
- Entsernen der atomaren Öpfermetallschicht und gleichzeitiges Bilden einer atomaren Metallschicht auf dem Halbleitersubstrat durch Reagieren der atomaren Opfermetallschicht mit einem Metallhalogenidgas und
- Übereinanderstapeln einer Mehrzahl atomarer Metallschichten auf dem Halblaitersubstrat durch wenigstens einmaliges, abwechselndes Bilden der atomaren Opfermetallschicht und der atomaren Metallschicht.
- 2. Verfahren zur Bildung einer Metallsilieidschicht eines Halbleiterbauelementes, gekennzeichnete folgende Schotte:
  - Bilden einer atomaren Opfermetallschicht auf einem Halbleitersubstrat,
  - Entfernen der atomaren Öpfermetallschicht und gleichzeitiges Bilden einer atomaren Matallachicht auf dem Halbleitersubstrat durch Reagieren der atomaren Öpfermetallschicht mit einem Metallhalogenidgas,
  - Bilden einer atomaren Siliziumschicht auf der atomaren Metallschicht und
  - abwechselodes Übereinandermapeln einer Mehrzahl atomarer Metallschichten und einer Mehrzahl atomarer Siliziumschichten auf dem Halbleitersubstrat durch wenigstens einmaliges, aufeinanderfolgendes Bilden ihr atomaren Opfermatallschicht, der atomaren Metallschicht und der atomaren Siliziumschicht.
- Vorfahren zur Bildung einer Metallsilicidschicht eines Halbleiterbauelementes, gekennzeichnet durch folgesde Schritte:
  - Bilden einer atomaren Siliziumschicht auf einem Halbleitersubstrat,
  - Bilden einer atomaren Opfermetallschicht auf der atomaren Siliziumschicht,
  - Entfernen der atomaren Öpfermetallschicht und gleichzeitiges Bilden einer atomaren Metallschicht auf dem Halbleitersubstrat durch Reagieren der atomaren Opfermetallschicht mit einem Metallhalogenidgas und
  - alternierendes Übereinanderstapeln einer Mehrzahl atomarer Siliziumschichten und einer Mehzahl atomarer Metallschichten auf dem Halbleitersubstrat durch wenigstens einmaliges aufeinanderfolgendes Bilden der atomaren Siliziumschicht, der atomaren Opfermetallschicht und der atomaren Metallschicht.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, weiter gekennzeichnet durch den Schritt der Bildung einer aufänglichen Opfermetallschicht auf dem Halbleitersubstrat vor dem Schritt der Bildung der atomaren Opformetallschicht.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Halbleitersubstrat während der Bildung der amfänglichen Opfermetallschicht auf 300°C bis 500°C geheizt wird.
- 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die anfängliche Opfermetallschicht aus dem gleichen Material gebildet wird wie die atomare Opfermetallschicht.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die anfängliche Opfermetallschicht unter Verwendung des gleichen Reaktionsgases gebildet wird, wie es zur Bildung der stomaren Opfermetallschicht verwendet wird.
- B. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, weiter darumh gekeenzeichnet, daß das Halbleitersubstrat während der Bildung der atomarer. Schichten auf 300°C bis 500°C geheizt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Gibbssche freie Energiestner ein Metallatom der atomaten Opfermetallschicht und ein Halogenatom des Metallhalogenidgases enthaltenden
  Zusammensetzung böher ist als diejenige des Metallhalogenids.
- 10. Verfahren nach einem der Amprüche 1 bis 9, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die atomare Opfermetallschieht durch Reagieren eines Opfermetallquellengases mit einem reduzierenden Gas gebildet wird.
- Verfahren nach Anspruch 10, weiter dadurch gekennzeichnet, daß als reduzierendes Gas H2-Gas oder Silan-Gas verwendet wird.
  - 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Metallbalogenidgas aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus TiCle-Gas TsCle-Gas, HfCle-Gas, ZrCle-Gas, TiLe-Gas, Talg-Gas, HfBre-Gas, Talg-Gas, Talg-
- 13. Verfahren nach Anspruch 12, weiter dadurch gekennzeichnet, daß als Metallhalogenidgas TiCla-Gas verwendet wird und die Opfermetallschicht aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer Al-Schicht, einer La-Schicht, einer Processioner, einer No-Schicht, einer No-
  - 14. Verfahren nach Anspruch 13, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die für die Al-Schicht, die La-Schicht, die Pr-Schicht, die In-Schicht, die Ce-Schicht, die Nd-Schicht und die Be-Schicht verwendeten Opfermetallquellengese Vorläufer sind, die Al, La, Pr. In, Ce, Nd bzw. Be enthalten.
  - 15. Verfahren nach Anspruch 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Al-haltige Vorläufer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlH, (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>AlH, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>Al, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al, AlH<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AlH und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N: AlH<sub>3</sub> besteht.
  - 16. Verfahren nach Anspruch 14, weiter dedurch gekennzeichner, daß der La-halrige Vorläufer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>La und (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>La bestaht.
  - 17. Verfahren nach Anspruch 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Pr-haltige Vorläufer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus (C3H3)3Pr und (C3H3C3H4)3Pr besteht.

    18. Verfahren nach Anspruch 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der In-haltige Vorläufer aus der Gruppe ausgeheit.
  - Verfahren nach Anspruch 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der In-haltige Vorläufer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>In, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>3</sub>In, (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>In und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>In besteht.
     Verfahren nach Anspruch 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Ce-haltige Vorläufer aus der Gruppe aus-
- 60 19. Verfahren nach Anspruch 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Ce-haltige Vorläufer aus der Gruppe alse gewählt ist, die aus (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ce und ((C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ce besieht.
  - Verfahren nach Anspruch 14. weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Nd-haltige Vorläufer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Nd und (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Nd bestaht.
     Verfahren nach Anspruch 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Bo-haltige Vorläufer Be(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist.
- 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 19, weiter gekennzeichnet durch den Schritt des Spülens des peripheren Bereichs der resultierenden Struktur mit der gebildelen anfänglichen Opfermetallschicht oder atomaren Metallschieht mit einem Inertgas vor Durchführen des Schrittes zur Bildung der atomaren Opfermetallschieht oder atomaren Siliziumschieht.

55

### DE 198 20 147 A 1

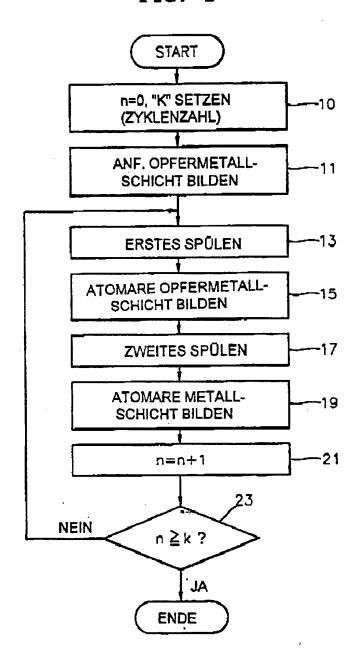
- 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, weiter gekennzeichnet durch den Schritt des Spülens des peripheren Bereichs der resultierenden Struktur mit der gebildeten atomaren Opfermetallschicht mit einem Inertgas vor Durchführen des Schrittes zur Bildung der atomaren Metallschicht.
- 24. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, weiter dadurch gekennzeichner, daß als das jeweilige Inertgas Nz-Gas oder Ar-Gas verwendet wird.
- 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, weiter gekennzeichnet durch einen Schritt zur Bildung einer ohmschen Schicht an der Grenzfläche zwischen dem Halbleitersubstrat und der Mehrzahl atomarez Metallschichten durch Rongieren der Mehrzahl atomarez Metallschichten mit dem Halbleitersubstrat unter Verwendung eines Temperarozesses nach dem Schritt des Übereinanderstagelns der mehreren atomaren Metallschichten.
- perprozesses nach dem Schritt des Übereinanderstapelns der mehreren atomaren Metallschichten.

  26. Verfahren nach Anspruch 25. weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Tempervorgang mit einem Atmosphärengas durchgeführt wird, das aus der Gruppe ausgewühlt wird, die aus Ar-Gas, N2-Gas und NH3-Gas besteht.
- 27. Verfahren nach Ansproch 25 oder 26, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die ohmsche Schleht eine Metall silieidschieht ist.
- 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 27, weiter dachreh gekennzeichnet, daß die atomare Siliziumschisht durch eine Reaktion mit einem Siliziumquellengas gebildet wird.
- 29. Verfahren nach Anspruch 28, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Silktunquellengas aus der Gruppe absgewählt wird, die aus SiH<sub>a</sub>-Gas, Si<sub>2</sub>H<sub>3</sub>-Gas, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiC=CSi(CH)<sub>3</sub>-Gas, ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>-Gas, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CI-Gas, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub>-Gas, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Gas, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Gas, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Gas, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Gas, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Gas, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Gas, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Gas, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Gas, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Gas, SiB<sub>4</sub>-Gas, SiCl<sub>4</sub>-Gas, SiCl<sub>4</sub>-Gas, SiCl<sub>4</sub>-Gas, SiCl<sub>4</sub>-Gas, SiCl<sub>4</sub>-Gas, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Gas, SiCl<sub>4</sub>-Gas, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Gas, CC<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Gas, (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Gas, (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Gas, (
- 30. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 29, weiter gekennzeichnet durch einen Temperschritt bei einer vorgegebenen Temperatur nach dem alternierenden Aufeinanderstapeln der atomaren Metallschichten und der atomaren Siliziumschichten auf dem Halbleitersubstrat.
- 31. Verfahren nach Anspruch 30. weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Tempern mittels eines schnellen thermischen Prozesses, eines Temperofenprozesses oder einer thermischen Behandlung im Vakuum durchgeführt wird.

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

Nummer: Int. Cl.<sup>5</sup>; Offenlegungstag: DE 198 20 147 A1 H 01 L 21/3205 1. Juli 1999

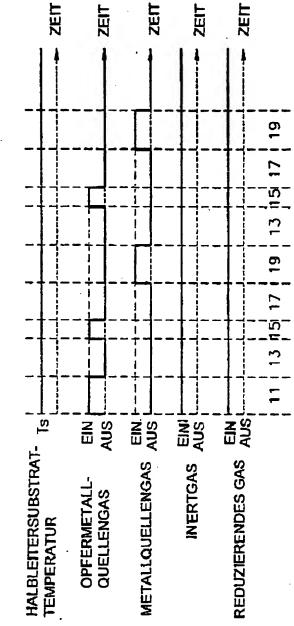
FIG. 1



Nummer: Int. Cl.<sup>6</sup>;

Offenlegungstag:

DE 198 26 147 A1 H 01 L 21/3205 1. Juli 1999

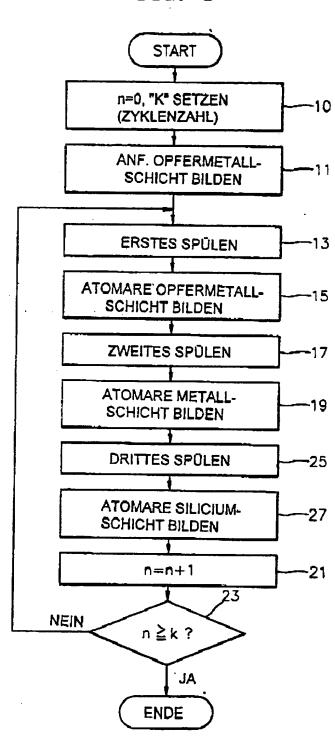


Nummer: Int. Cl.<sup>5</sup>. Offenlegungsteg:

H

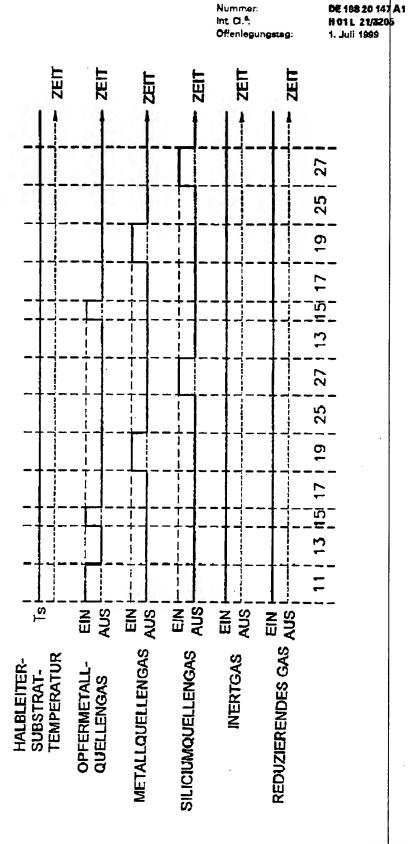
DE 196 20 147 A1 H 01 L 21/3265 1. Juli 1999



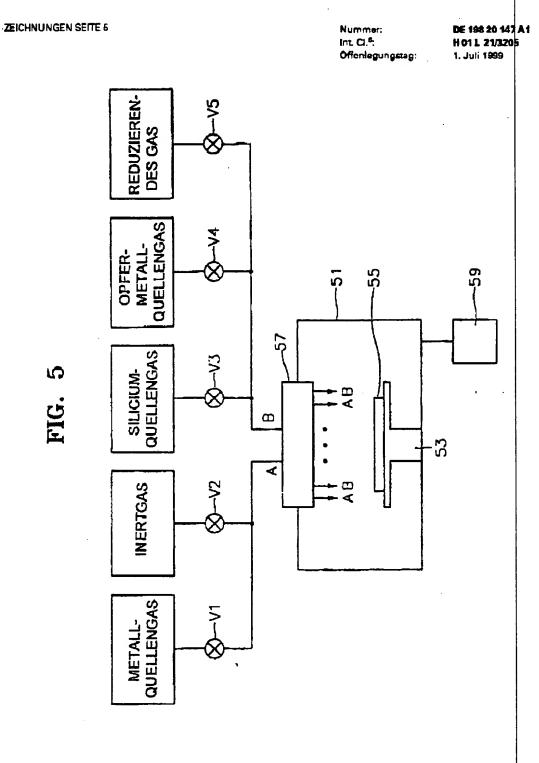


Nummer:

ZEICHNUNGEN SEITE 4

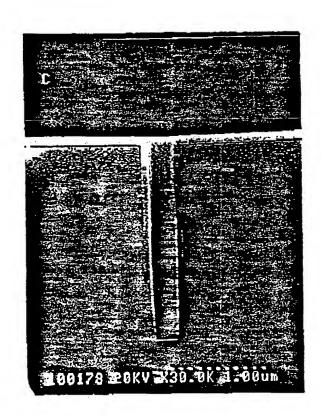


902 026/599



Nummer: Int. Cl.<sup>6</sup>; Offenlegungstag: DE 198 20 147 A1 H 1 L 21/3205 1. Juli 1899

FIG. 6



Nummer: int. Ci.<sup>5</sup>; Offeniagungstag:

DE 198 20 147 A1 H 01 L 21/3205 1. Juli 1999

FIG. 7

